


# Removal of chloride ions from finely divided titanium di:oxide - by pptn. from titanium di:oxide solution with alkali at elevated temp. with stirring, followed by filtration and washing


**Publication number:** DE4123772 (A1)

**Also published as:**

**Publication date:** 1993-01-21

 CA2069705 (A1)

**Inventor(s):** ELFENTHAL LOTHAR DR [DE]; SCHROEDER SIEGFRIED DR [DE] +

 NO922840 (A)

**Applicant(s):** KRONOS INT INC [DE] +

**Classification:**

**- international:** A61K8/29; A61Q17/04; C01G23/047; C08K3/22; C09D5/28; C09D7/12; A61K8/19; A61Q17/04; C01G23/00; C08K3/00; C09D5/28; C09D7/12; (IPC1-7): A61K7/42; C01G23/047; C08K3/22; C09D5/28; C09D7/12

**- European:** A61Q17/04; A61K8/29; C01G23/047D; C08K3/22; C09D7/12D2B

**Application number:** DE19914123772 19910718

**Priority number(s):** DE19914123772 19910718

## Abstract of DE 4123772 (A1)

Removing Cl ions from finely-divided TiO<sub>2</sub> (I) which has been produced from HCl, TiCl<sub>4</sub> and/or its reaction prods. with water, and which contains nuclei of TiO<sub>2</sub> with a rutile structure involves (a) treating a sol contg. at least 100g/l TiO<sub>2</sub> with (b) an aq. soln. of an alkaline reagent (II) under conditions such as to produce flocculated (I), i.e. (b1) concn. of (II) is between 10 wt.% and satd. soln., (b2) the amt. of (II) is such as to give a mixt. with pH 4-11 and (b3) the sol is kept at between 40 deg.C and the boiling pt. during addn. of (II) and stirred under low-shear conditions with prodn. of only tangential-radial liq. flow, followed by (c) filtration of (I) and (d) washing at 20-100 deg.C with an aq. soln. of electrolyte (with concn. between 0.1 wt.% and satd. soln.) contg. no corrosive substances, esp. Cl ions. Also claimed is Cl ion-free (I), obtd. by the above process. USE/ADVANTAGE - (I) is useful as a rutilising nucleus for prodn. of rutile TiO<sub>2</sub> from TiO<sub>2</sub> obtd. by hydrolysis of Ti sulphate soln., as a UV absorber in plastics, paints, sun-protection agents and other cosmetics, and for the prodn. of special optical effects in paint (claimed). The invention provides a new process for removing Cl ions from (I), with rapid and easy washing of the flocculated prod. and without the disadvantages of prior-art processes (e.g., corrosion due to Cl ions, long filtration times, cracks in the filter cake, re-dispersion, etc.).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 41 23 772 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:

C 01 G 23/047

A 61 K 7/42

C 09 D 7/12

C 09 D 5/28

C 08 K 3/22

21 Aktenzeichen: P 41 23 772.2

22 Anmeldetag: 18. 7. 91

43 Offenlegungstag: 21. 1. 93

DE 41 23 772 A 1

71 Anmelder:

Kronos International Inc., 5090 Leverkusen, DE

72 Erfinder:

Elfenthal, Lothar, Dr., 4018 Langenfeld, DE;  
Schröder, Siegfried, Dr., 5090 Leverkusen, DE

54 Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid, von Chloridionen befreites feinteiliges Titandioxid und seine Verwendung

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid. Ein mindestens 100 g/l  $\text{TiO}_2$  enthaltendes Titandioxidsol wird bei 40°C bis zum Siedepunkt mit einer wässrigen alkalischen Lösung bis zu einem pH-Wert zwischen 4,0 und 11,0 unter Rühren ohne Erzeugung großer Scherkräfte, wobei im wesentlichen nur eine tangential bis radiale Flüssigkeitsströmung auftritt, versetzt und das feinteilige Titandioxid dabei geflockt, danach abfiltriert und mit einer wässrigen Elektrolytlösung gewaschen. Das geflockte Gemisch weist eine niedrige Viskosität auf, was zu geringen Filtrier- und Waschzeiten und verbesserter Chloridentfernung führt. Das Titandioxidsol kann durch Umsetzen von Titandioxidhydrat mit Alkali, Zersetzen des gebildeten Titanats und Peptisieren des sulfatfrei gewaschenen Gemisches mit Salzsäure oder durch Erhitzen und/oder teilweises Neutralisieren einer wässrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung hergestellt werden. Die Erfindung betrifft auch das dabei erhältliche von Chloridionen befreite feinteilige Titandioxid und seine Verwendung als Rutilisierungskeim bei der Herstellung von Rutil aus Titanylsulfatlösungen, als UV-Absorber und zur Erzeugung spezieller optischer Effekte in Lacken.

DE 41 23 772 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid, das unter Einsatz von Salzsäure, Titantrichlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser hergestellt wurde und Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält, das durch dieses Verfahren erhaltliche von Chloridionen befreite feinteilige Titandioxid und seine Verwendung in verschiedenen Einsatzgebieten.

Unter "feinteiliges Titandioxid" wird in dieser Anmeldung Titandioxid mit einer Teilchengröße verstanden, die unterhalb der für Titandioxid-Pigmente üblichen im optischen Bereich wirksamen Teilchengröße liegt, wobei dieses Titandioxid Hydroxylgruppen und/oder Wasser gebunden wie bei einem üblichen als Titandioxidhydrat bezeichneten Produkt enthalten kann.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Titandioxid besteht darin, daß eine Titanyl-sulfatlösung einer thermischen Hydrolyse unterworfen wird. Hierbei entsteht ein Titandioxidhydrat, aus dem durch Glühen Titandioxid hergestellt wird. Dieses Verfahren wird oft als "Sulfatverfahren" bezeichnet. Durch Glühen bei Temperaturen, bei denen noch kein übermäßiges Teilchenwachstum einsetzt und die Pigmenteigenschaften erhalten bleiben, entsteht aus diesem Titandioxidhydrat Titandioxid der Anatasform. Will man Titandioxid der Rutilform (weiterhin "Rutil-Titandioxid" genannt) herstellen, dann werden vor der Glühung geringe Mengen eines Keims hinzugesetzt, der die Umwandlung des zunächst entstandenen Anatases in Rutil fördert (dieser Keim wird weiterhin kurz "Rutilierungskeim" genannt). Der Rutilierungskeim wird meistens in Form eines Titandioxidsols eingesetzt, das Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält.

Da solche Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur sich bevorzugt in Lösungen bilden, die nur einwertige Säurereste, z. B. Chloridionen, enthalten, verwendet man bei der Herstellung des Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthaltenden Titandioxidsols bevorzugt Verfahren, bei denen Salzsäure, Titantrichlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit Wasser als Chloridionen liefernde Verbindungen eingesetzt werden.

So wird gemäß J. Barksdale "Titanium", 2. Auflage, The Ronald Press Company 1966 Seiten 341 bis 345 ein solches Titandioxidsol u. a. durch Behandeln eines sulfatfrei gewaschenen Alkalititanats mit Salzsäure hergestellt. Durch diese Säurebehandlung wird das Alkalititanat unter Bildung von Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur zersetzt. Danach werden durch den Zusatz von weiteren Mengen an Salzsäure diese Keimteilchen unter Bildung eines Titandioxidsols peptisiert.

Nach einem weiteren auf den Seiten 302 bis 304 dieser Veröffentlichung beschriebenen Verfahren geht man von einer wässrigen Titantrichloridlösung aus, in der durch Erhitzen und/oder teilweise Neutralisation die gewünschten Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur gebildet werden.

Das so erhaltene Titandioxidsol kann direkt als Rutilierungskeim bei der Herstellung des Rutil-Titandioxids eingesetzt werden. Dieses Titandioxidsol enthält aber herstellungsbedingt erhebliche Mengen an Chloridionen. Diese Chloridionen können zur Korrosion, insbesondere zur Lochfraßkorrosion, von bei der Titandioxidherstellung verwendeten Apparateilen führen. Ferner führen die Korrosionsprodukte zu einer Verschlechterung des Titandioxids, insbesondere der Pigmenteigenschaften eines unter Verwendung des Titandioxidsols hergestellten Rutil-Titandioxid-Pigmentes.

Die Gefahr der Korrosion durch die durch das Titandioxidsol in den  $\text{TiO}_2$ -Herstellungsprozeß eingeschleppten Chloridionen ist besonders dann groß, wenn die im  $\text{TiO}_2$ -Herstellungsprozeß anfallenden Waschflüssigkeiten aus Umweltschutzgründen nicht einfach beseitigt, sondern in den Prozeß zurückgeführt werden.

Aus den oben angegebenen Gründen ist es erforderlich, den Chloridionengehalt des Titandioxidsols soweit wie möglich herabzusetzen. Zu diesem Zweck hat man versucht, das Titandioxidsol vor seinem Einsatz chloridfrei zu waschen (DE-C1 39 38 693). Wegen der extremen Feinteiligkeit der Keimteilchen ist aber dieses Verfahren technisch äußerst aufwendig und nicht üblich. Bei anderen Verfahren, die in der DE-A1-38 17 909, der US-A-24 94 492 und der US-A-24 79 637 beschrieben sind, wird das im Titandioxidsol enthaltene feinteilige Titandioxid durch Zugabe eines alkalisch reagierenden Mittels geflockt und das geflockte feinteilige Titandioxid von der flüssigen Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Bei diesem Verfahren weist das Titandioxidsol gewöhnlich vor seiner Flockung einen relativ geringen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt auf. Es sind lange Filtrationszeiten erforderlich, und die Waschung des geflockten und abgetrennten feinteiligen Titandioxids ist umständlich und zeitaufwendig. Während dieser Waschvorgänge wird das geflockte feinteilige Titandioxid wiederholt mit Wasser aufgeschlämmt und erneut filtriert. Es kann leicht zu Reißbildungen im Filterkuchen und zu einem  $\text{TiO}_2$ -Durchschlag durch das Filter kommen; unter Umständen wird das abgetrennte feinteilige Titandioxid während des Waschvorgangs in unerwünschter Weise unter Zerstörung der Flocken redispersiert.

Es wurde nach einem neuen Verfahren gesucht, das die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet und das es gestattet, das Abtrennen und Waschen des geflockten feinteiligen Titandioxids leicht und schnell durchzuführen. Es wurde überraschend gefunden, daß dieses Ziel durch eine Kombination ganz bestimmter Verfahrensmaßnahmen erreicht werden kann, wobei diese Kombination überraschenderweise auch noch in anderer Hinsicht Vorteile gegenüber den bekannten Verfahren aufweist.

Es wurde demgemäß ein neues Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid, das unter Einsatz von Salzsäure, Titantrichlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser hergestellt wurde und Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält, gefunden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) von einem Titandioxidsol ausgegangen wird, das einen Titandioxidgehalt von mindestens 100 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , aufweist,
- b) dieses Titandioxidsol mit einer wässrigen Lösung eines alkalisch reagierenden Mittels unter solchen Bedingungen versetzt und das feinteilige Titandioxid dabei geflockt wird, daß
  - ba) die Lösung des alkalisch reagierenden Mittels dieses Mittel in einer Konzentration von 10 Ge-

wichtsprozent bis zum Sättigungspunkt enthält,

bb) das alkalisch reagierende Mittel in einer solchen Menge zum Titandioxid zugegeben wird, daß im Gemisch ein pH-Wert zwischen 4,0 und 11,0 eingestellt wird, und

bc) das Titandioxidsol während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels auf einer Temperatur zwischen 40°C und dem Siegepunkt gehalten und in einem Behälter ohne Erzeugung großer Scherkräfte so gerührt wird, daß im Behälter im wesentlichen nur eine tangential bis radiale Flüssigkeitsströmung auftritt,

c) das geflockte feinteilige Titandioxid bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C durch Filtration abgetrennt und

d) das abgetrennte feinteilige Titandioxid bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C mit einer wässrigen Lösung eines Elektrolyten gewaschen wird, dessen Konzentration in der Waschlösung zwischen 0,1 Gewichtsprozent und dem Sättigungspunkt liegt, wobei korrodierend wirkende Substanzen, insbesondere Chloridionen, als Elektrolyt ausgeschlossen sind.

Vorzugsweise wird von einem Titandioxidsol ausgegangen, das einen Titandioxidgehalt zwischen 100 und 200 g/l, bevorzugt zwischen 150 und 170 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , aufweist. Als alkalisch reagierendes Mittel für die Flockung werden bevorzugt Hydroxide und/oder Carbonate des Natriums und/oder des Kaliums und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumhydroxid und/oder Carbonate des Ammoniumions eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Zugabe der Lösung des alkalisch reagierenden Mittels zum Titandioxidsol bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen.

Bevorzugt wird die Lösung des alkalisch reagierenden Mittels in einer solchen Menge zum Titandioxidsol zugegeben, daß im Gemisch ein pH-Wert zwischen 7 und 9 eingestellt wird.

Bevorzugt wird die Abtrennung des geflockten feinteiligen Titandioxids durch Filtration bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen.

Auch die Waschung des abgetrennten feinteiligen Titandioxids wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen.

Wesentlich zur Erreichung des Ziels, ein gut filtrierbares und waschbares feinteiliges Titandioxid, das Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält, mit einem ausreichend herabgesetzten Chloridionengehalt zu erhalten, ist das Zusammenwirken aller beanspruchten Verfahrensmerkmale.

Die Lösung des alkalisch reagierenden Mittels kann dieses Mittel in einem weiten Konzentrationsbereich enthalten. Zur Vermeidung einer zu starken Verdünnung des Titandioxidsols durch die Zugabe dieser Lösung sollte sie aber im allgemeinen das alkalisch reagierende Mittel in nicht zu geringer Konzentration enthalten. Diese Lösung kann sogar eine gesättigte Lösung sein.

Die Temperatur, die bei der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels zum Titandioxidsol, bei der durch diese Zugabe bewirkten Flockung des in diesem Titandioxidsol enthaltenen feinteiligen Titandioxids und/oder bei der Filtration des geflockten feinteiligen Titandioxids in den Lösungen herrschen soll, kann durch eine externe Heizung und/oder durch Ausnutzung der Wärme, die bei der Umsetzung des zugegebenen alkalisch reagierenden Mittels mit der Säure im Titandioxidsol frei wird, eingestellt werden.

Eine besondere Bedeutung für die Erfindung kommt dem Rühren während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels zum Titandioxidsol zu. Es muß eine gute und schnelle Durchmischung der Lösungen erfolgen, aber gleichzeitig vermieden werden, daß auf das Gemisch große Scherkräfte ausgeübt werden. Erfolgt die Durchmischung zu langsam, dann besteht die Gefahr, daß der pH-Wert in örtlichen Bereichen des Gemisches zu hoch ist und/oder daß im Gemisch Bereiche mit erheblich unterschiedlichen pH-Werten auftreten; beides führt zu einer unerwünschten Erhöhung der Viskosität. Sind die Scherkräfte zu groß, dann werden die gebildeten Flocken wieder zerschlagen. Es kommt für die befriedigende Wirkung der Rührung wesentlich auf die Art des Rührers an. Zum Homogenisieren des Gemisches, d. h. zum Konzentrationsausgleich innerhalb des Gemisches während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels sind Rührer geeignet, die im Gemisch im wesentlichen eine tangential bis radiale Flüssigkeitsströmung bewirken. Eine axiale Flüssigkeitsströmung ist dagegen, so gut es geht, zu vermeiden. Geeignet sind z. B. Kreuzbalken-, Gitter- oder Blattrührer, wobei die beiden letztgenannten Rührertypen besonders geeignet sind. Nähere Hinweise über geeignete Rührertypen sind in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" 4. Auflage Band 2, 1972, Seiten 261 bis 262 zu finden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidsol während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels mit einem Gitterrührer oder einem Blattrührer gerührt wird.

Bei der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels zum Titandioxidsol tritt, nachdem der pH-Wert 4 erreicht ist, ein starker Abfall der relativen Viskosität (Verhältnis der Viskosität des Gemisches bei dem jeweils erreichten pH-Wert zur Viskosität des Titandioxidsols vor Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels) des Gemisches ein, und bei einer weiteren Erhöhung des pH-Wertes bleibt die relative Viskosität im wesentlichen auf dem erreichten niedrigen Stand bestehen.

Dieses Verhalten ist äußerst überraschend und unterscheidet sich wesentlich vom Verhalten des Titandioxidsols bei einer Arbeitsweise, bei der nicht alle beanspruchten Maßnahmen eingehalten werden. In diesem Fall tritt bei Überschreiten des pH-Wertes 4 eine starke Erhöhung der relativen Viskosität ein, und diese nimmt bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes des Gemisches nur wenig wieder ab, und der Ausgangswert wird nicht wieder erreicht.

Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das Gemisch filtriert. Kommt es im Gemisch vor seiner Filtration zu einem Absetzen des geflockten feinteiligen Titandioxids, dann bildet dieses ein lockeres Sediment, das problemlos mit einem der genannten Rührer wieder aufgerührt werden kann. Das abfiltrierte Produkt wird zur Entfernung der anhaftenden Chloridionen gewaschen. Für die Waschung

wird als Waschflüssigkeit eine Elektrolytlösung benutzt, während die Verwendung von reinem Wasser vermieden werden muß. Der Elektrolyt besteht in der Regel aus Salzen anorganischer und/oder organischer Säuren oder aus einem Puffergemisch. Demgemäß ist eine besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte feinteilige Titandioxid mit einer wässrigen Lösung eines Elektrolyten gewaschen wird, der aus einem oder mehreren Salzen anorganischer und/oder organischer Säuren oder einem Puffergemisch besteht. Die Elektrolytlösung enthält beispielsweise Salze ein- und/oder mehrwertiger Ionen, besonders Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, insbesondere Salze des Natriums oder Kaliums, oder Gemische davon. Die Elektrolytlösung darf keine Substanzen enthalten, die bei der Weiterverarbeitung und beim Einsatz des gewaschenen feinteiligen Titandioxids auf die hierfür verwendeten Vorrichtungen korrodierend wirken.

Besonders günstig ist es, wenn man als Waschflüssigkeiten chloridfreie im wesentlichen neutral reagierende Flüssigkeiten einsetzt, die aus dem Titandioxid-Herstellungsprozeß stammen; insbesondere kann man vorteilhafterweise Filtrate aus der bei der Titandioxidpigment-Herstellung erfolgenden Nachbehandlung des Titandioxids oder neutralisierte Filtrate einsetzen, die beim sulfatfrei Waschen eines für die Herstellung von Titandioxidsol bestimmten Alkalititanats anfallen, insbesondere Natriumsulfatlösungen. Auf diese Weise kann man Flüssigkeiten nutzbringend verwerten, die als Abfall bei der Titandioxid-Herstellung anfallen.

In der Regel soll die Waschung des geflockten und abfiltrierten feinteiligen Titandioxids so lange durchgeführt werden, bis der noch in diesem feinteiligen Titandioxid verbliebene Chloridgehalt nicht mehr als 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf  $\text{TiO}_2$ , beträgt. Zu diesem Zweck wird nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das durch Filtration abgetrennte feinteilige Titandioxid so lange gewaschen, bis der Chloridgehalt im Waschfiltrat auf maximal 0,1 g/l abgesunken ist.

Im allgemeinen ist die Viskosität des aus dem Titandioxidsol erhaltenen, das geflockte feinteilige Titandioxid enthaltenden, Gemisches so niedrig, daß es ohne weiteres direkt nach der Einstellung des gewünschten pH-Bereiches filtriert werden kann. Mitunter kann es aber nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung zweckmäßig sein, das, das geflockte feinteilige Titandioxid enthaltende, Gemisch vor der Filtration zu verdünnen. Die Verdünnung kann beispielsweise mit Wasser erfolgen. Manchmal ist es nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zweckmäßig, vor der Filtration zu dem, das geflockte feinteilige Titandioxid enthaltenden, Gemisch ein organisches Flockungsmittel zuzusetzen, z. B. Polyacrylamid.

Es wurde festgestellt, daß durch das erfindungsgemäße Flocken des Titandioxidsols und Filtrieren und Waschen des geflockten feinteiligen Titandioxids die Eigenschaften der in ihm enthaltenen Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur nicht verändert werden. Insbesondere bleibt die rutilisierende Wirkung der Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur uneingeschränkt erhalten.

Das gewaschene Produkt kann ohne weiteres wieder in Schwefelsäure enthaltendem Wasser redispersiert werden.

Das aus dem Titandioxidsol erhaltene geflockte und neutralisierte Gemisch weist bei einem Titandioxidgehalt von 120 bis 250 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , eine Viskosität von  $6,8 \cdot 10^{-2}$  bis  $16,5 \cdot 10^{-2}$  Pa · s bei 25°C auf.

Die Größe der Flocken beträgt 10 bis 40 µm, und die in den Flocken enthaltenen Keimteilchen haben eine Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 µm (gemessen an der längsten Achse), besitzen in der Regel einen nadeligen Habitus und weisen Rutilstruktur auf.

Die Flocken sedimentieren leicht und weisen ein sehr gutes Filtrations- und Waschverhalten auf. Ein Aufschlamm des feinteiligen Titandioxids vor der Waschung oder zwischen einzelnen Waschstufen ist nicht erforderlich.

Das Titandioxidsol, von dem beim erfindungsgemäßen Verfahren ausgegangen wird, kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. So ist eine Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidsol dadurch hergestellt wird, daß ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung hergestelltes Titandioxidhydrat in wässriger Suspension mit einer Alkalihydroxidlösung unter Bildung von Alkalititanat umgesetzt, das bei der Umsetzung erhaltene Gemisch sulfatfrei gewaschen, das gebildete Alkalititanat mit Salzsäure unter Bildung von Titandioxidhydrat zersetzt und das gebildete Titandioxidhydrat unter Zusatz einer weiteren Salzsäuremenge peptisiert wird.

Eine besonders günstige Ausführungsform für diese Herstellungsweise besteht in folgenden Schritten:

a) ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung hergestelltes Titandioxidhydrat mit Anatasstruktur wird mit Wasser zu einer Suspension mit einer Konzentration von 20 bis 26 Gewichtsprozent  $\text{TiO}_2$  aufgeschlämmt,

b) die erhaltene Titandioxidhydratsuspension wird auf 60 bis 70°C erhitzt,

c) die erhitzte Titandioxidhydratsuspension wird zu einer solchen Menge einer auf 90 bis 100°C erhitzten wässrigen Natriumhydroxidlösung unter Rühren zugegeben, daß nach ihrer Zugabe das Gewichtsverhältnis von NaOH zu  $\text{TiO}_2$  im Gemisch 1,25 bis 1,65 beträgt,

d) das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und 120 bis 140 Minuten beim Siedepunkt gehalten,

e) das Gemisch wird danach auf etwa 50 bis 60°C abgekühlt und filtriert,

f) der erhaltene Filterkuchen wird so lange gewaschen, bis der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt im Waschfiltrat weniger als 0,05 g/l beträgt,

g) der gewaschene Filterkuchen wird bis zu einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 25 Gewichtsprozent mit Wasser angeteigt und das erhaltene Gemisch mit einer 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltenden Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,8 bis 3,1 versetzt,

h) das Gemisch wird auf 55 bis 65°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 bis 45 Minuten belassen, wobei der pH-Bereich von 2,8 bis 3,1 eingehalten wird,

i) das Gemisch wird mit so viel 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltender Salzsäure bei 55 bis 65°C

peptisiert, daß ein Gewichtsverhältnis von in dieser Stufe zugesetzter Salzsäure berechnet als HCl zu  $\text{TiO}_2$  von 0,15 : 1 bis 0,25 : 1 eingestellt ist, und  
 k) die erhaltene Suspension wird im Verlauf von 30 bis 40 Minuten zum Sieden erhitzt und 60 bis 90 Minuten beim Siedepunkt gehalten.

Nach einer anderen günstigen Ausführungsform der Erfindung wird das Titandioxidsol durch Hydrolyse einer wässrigen Lösung von Titantrichlorid und/oder einer wässrigen Lösung von einer oder mehrerer Verbindungen, die durch Umsetzung von Titantrichlorid mit Wasser gebildet werden, hergestellt.

Bei der Herstellung des Titandioxidsols können Zusätze von Substanzen erfolgen, durch die die Teilchengröße und/oder die Teilchenform der Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur gezielt beeinflußt werden können. Unter diesen Substanzen ist feinteiliges Zinndioxid besonders geeignet. Ein solcher Zinndioxidzusatz bei der Herstellung des Titandioxidsols wird in der deutschen Patentanmeldung P 41 05 345.1 beschrieben.

Demgemäß besteht eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung darin, daß von einem Titandioxidsol ausgegangen wird, bei dessen Herstellung feinteiliges Zinndioxid, dessen Teilchengröße 1 bis 10 nm, vorzugsweise 1 bis 4 nm, beträgt, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des im Titandioxidsol enthaltenen Titandioxids, eingesetzt wird.

Es kann beispielsweise nach einer günstigen Arbeitsweise im einzelnen folgendermaßen vorgegangen werden:

- a) Ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung hergestelltes Titandioxidhydrat mit Anatasstruktur wird mit Wasser zu einer Suspension mit einer Konzentration von 20 bis 26 Gewichtsprozent  $\text{TiO}_2$  aufgeschlämmt,
- b) die erhaltene Titandioxidhydratsuspension wird auf 60 bis 70°C erhitzt,
- c) die erhitzte Titandioxidhydratsuspension wird zu einer solchen Menge einer auf 90 bis 100°C erhitzten wässrigen Natriumhydroxidlösung unter Rühren zugegeben, daß nach ihrer Zugabe das Gewichtsverhältnis von NaOH zu  $\text{TiO}_2$  im Gemisch 1,25 bis 1,65 beträgt,
- d) das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und 120 bis 140 Minuten beim Siedepunkt gehalten,
- e) das Gemisch wird danach auf etwa 50 bis 60°C abgekühlt und filtriert,
- f) der erhaltene Filterkuchen wird so lange gewaschen, bis der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt im Waschfiltrat weniger als 0,05 g/l beträgt,
- g) der gewaschene Filterkuchen wird bis zu einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 25 Gewichtsprozent mit Wasser angeteigt und das erhaltene Gemisch mit einer 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltenden Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,8 bis 3,1 versetzt,
- h) das Gemisch wird auf 55 bis 65°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 bis 45 Minuten belassen, wobei der pH-Bereich von 2,8 bis 3,1 eingehalten wird,
- i) zu dem Gemisch wird eine kolloidale Zinndioxidlösung zugegeben, in der das Zinndioxid eine Teilchengröße von 1 bis 10 nm, vorzugsweise 1 bis 4 nm, aufweist,
- j) das mit der kolloidalen Zinndioxidlösung versetzte Gemisch wird mit so viel 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltender Salzsäure bei 55 bis 65°C peptisiert, daß ein Gewichtsverhältnis von in dieser Stufe zugesetzter Salzsäure berechnet als HCl zu  $\text{TiO}_2$  von 0,15 : 1 bis 0,25 : 1 eingestellt ist, und
- k) die erhaltene Suspension wird im Verlauf von 30 bis 40 Minuten zum Sieden erhitzt und 60 bis 90 Minuten beim Siedepunkt gehalten.

Die Erfindung betrifft auch ein von Chloridionen befreites feinteiliges Titandioxid, das unter Einsatz von Salzsäure, Titantrichlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser hergestellt wurde und Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält und durch ein Verfahren gemäß der Erfindung erhältlich ist. Dieses feinteilige Titandioxid soll nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einen Chloridionengehalt von nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf  $\text{TiO}_2$ , in besonderen Fällen einen Chloridionengehalt von nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf  $\text{TiO}_2$ , enthalten.

Das feinteilige Titandioxid kann in zahlreichen Einsatzgebieten verwendet werden.

Eine besonders bevorzugte Verwendungsweise besteht darin, daß dieses feinteilige Titandioxid als Rutilisierungskeim für die Herstellung von Rutil-Titandioxid aus Titandioxidhydrat, das durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung gewonnen wurde, verwendet wird.

Weitere bevorzugte Verwendungsweisen sind seine Verwendung als UV-Absorber in Kunststoffen oder Anstrichstoffen, als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln oder anderen kosmetischen Artikeln oder als Mittel zur Erzeugung spezieller optischer Effekte in Lacken, wie z. B. den sogenannten "down flop" (siehe EP-A1-02 70 472).

Vor seinem Einsatz kann das erfindungsgemäß von Chloridionen befreite feinteilige Titandioxid getrocknet werden, wobei gegebenenfalls vor der Trocknung eine Substanz zugesetzt werden kann, die die Bildung harter Agglomerate verhindert. Die bei der Trocknung gebildeten Titandioxidagglomerate können gemahlen und/oder getempert werden. Vor und/oder nach der Trocknung und/oder Temperung kann das feinteilige Titandioxid mit einer oder mehreren anorganischen und/oder organischen Substanzen nachbehandelt werden.

Durch folgende Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Es wurde in an sich bekannter Weise ein Titandioxidsol hergestellt. Hierbei wurde im wesentlichen gemäß der DE-A1-38 17 909 ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung gewonnenes Titandioxidhydrat mit Anatas-

struktur in wässriger Aufschlämmung bei erhöhter Temperatur mit einer Natriumhydroxidlösung umgesetzt und das erhaltene Produkt filtriert und so lange gewaschen, bis im Waschfiltrat weniger als 0,05 g/l Sulfationen vorhanden waren ( $\text{SO}_4$ -Nachweis durch den  $\text{BaCl}_2$ -Test). Danach wurde das gewaschene Produkt mit Wasser angeteigt und mit Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,8 bis 3,1 versetzt und bei diesem pH-Bereich auf 60°C erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde dann durch Zugabe einer weiteren Menge von Salzsäure (HCl-Konzentration 25 Gewichtsprozent) bis zu einem HCl zu  $\text{TiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von 0,15 : 1 und Erhitzen auf den Siedepunkt peptisiert.

Bei der Herstellung des Titandioxidsols wurde so gearbeitet, daß das erhaltene Titandioxidsol einen Titandioxidgehalt von 220 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , aufwies. Jeweils 455 ml dieses Titandioxidsols, entsprechend 100 g  $\text{TiO}_2$ , wurden in einem Becherglas, dessen Innendurchmesser 9 cm betrug, zur Erzielung verschiedener pH-Werte im Bereich von 4,1 bis 8,5 mit wechselnden Mengen einer Natriumhydroxidlösung mit einem NaOH-Gehalt von 30 Gewichtsprozent vermischt. Während der etwa 2 Minuten dauernden Zugabe der Natriumhydroxidlösung wurde die Temperatur des Gemisches mit einem Thermostaten auf 80°C eingestellt und dieses Gemisch mit einem Blattrührer mit anfänglich 350 Umdrehungen pro Minute gerührt. Der Blattrührer hatte eine Höhe von 6,4 cm und eine Breite von 3,6 cm. Nachdem ein pH-Wert von 3 bis 4 erreicht war, begann das Titandioxidsol zu flocken. Mit Erreichen des Flockungszustandes begann die Viskosität des Gemisches drastisch zu sinken, und die Rührgeschwindigkeit mußte auf 200 Umdrehungen pro Minute zurückgenommen werden. Nachdem der gewünschte pH-Wert erreicht war, wurde das Gemisch 5 Minuten gerührt, dann der Rührer abgestellt und mit Hilfe eines Glasstabs an der Wand haftendes Produkt in die Suspension gerührt. Anschließend wurde das Gemisch, ohne die Temperatur abzusenken, mit dem Blattrührer weitere 10 Minuten gerührt.

Danach wurden die Gemische auf 23°C abgekühlt und in jeweils 10 gleiche Teile geteilt, so daß jeder Teil 10 g  $\text{TiO}_2$  enthielt. Jeder dieser Teile wurde über eine Labornutsche (Durchmesser 7,5 cm) filtriert (Druck 0,3 bar). Das Filtermedium war ein bindemittelfreies Glasfaserpapierfilter mit einem Flächengewicht von 90 g/m<sup>2</sup> in der Form eines Rundfilters. Die vom Beginn der Filtration bis zum leichten Antrocknen der Oberfläche erforderliche Zeit (Filtrationszeit) wurde gemessen. Es wurden Mittelwerte aus jeweils 10 Versuchen ermittelt. (Unter "leichtes Antrocknen" wird der Zustand verstanden, bei dem der Flüssigkeitsspiegel auf die Höhe der Oberfläche des Filterkuchens abgesunken war.)

Nach dem leichten Antrocknen wurde eine wässrige Natriumsulfatlösung mit einer Konzentration von 2,5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und einer Temperatur von 22°C als Waschlösung auf den Filterkuchen gegeben und die für den Durchtritt von 250 ml bzw. 350 ml dieser Lösung durch den Filterkuchen, wieder bis zum leichten Antrocknen, erforderliche Zeit (Waschzeit) gemessen. Die Effektivität der Waschung wurde durch die Bestimmung des Chloridgehaltes im Filtrat gegen Ende der Waschung, ausgeführt mit einer Silbernitratlösung in salpetersaurem Milieu, ermittelt. Der Chloridgehalt im Filterkuchen betrug nach der Durchgabe von 350 ml Waschlösung noch 0,08 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf  $\text{TiO}_2$ . Die Teilchengröße der Flocken betrug zwischen 10 und 40 µm. Die Messung dieser Teilchengröße erfolgte mit dem Teilchengrößenmeßgerät SALD-1100 der Firma Shimadzu.

Das filtrierte und gewaschene feinteilige Titandioxid konnte in Schwefelsäure enthaltendem Wasser wieder redispersiert werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 niedergelegt. In dieser Tabelle werden Chloridgehalte von kleiner oder gleich 0,1 g/l als "chloridfrei", Chloridgehalte von mehr als 0,1 g/l als "nicht chloridfrei" bezeichnet.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde vom gleichen Titandioxidsol wie in Beispiel 1 ausgegangen. Zur Erzielung verschiedener pH-Werte wurden wechselnde Mengen der in Beispiel 1 verwendeten Natriumhydroxidlösung in einer Geschwindigkeit von etwa 1 ml pro Minute zugegeben; allerdings erfolgte die Zugabe bei Raumtemperatur unter Rührung mit einem Propellerrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 Umdrehungen pro Minute. Es wurden die Filtrations- und Waschzeiten wie in Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 niedergelegt.

Der Vergleich beider Beispiele zeigt, daß zwar auch beim Vergleichsbeispiel unter Umständen eine Chloridgefreiheit des Produktes erreicht werden konnte, daß aber hier die Filtrations- und Waschzeiten beträchtlich höher als beim erfindungsgemäßen Verfahren waren und es zu Rißbildungen im Filterkuchen kam, während das beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht der Fall war.

#### Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde zum Waschen anstatt einer Natriumsulfatlösung mit einer Konzentration von 2,5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine solche mit einer Konzentration von 5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet. Hierbei wurde, namentlich bei niedrigeren pH-Werten, gegenüber der Verwendung der Lösung mit 2,5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine deutliche weitere Verringerung der Waschzeiten erzielt.

Die Ergebnisse des Beispiels 3 sind in Tabelle 2 niedergelegt.

#### Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß die Flockung des Titandioxidsols einmal durch Zugabe von 55,0 ml einer Ammoniumhydroxidlösung, deren Konzentration 25 Gewichtsprozent, berechnet als  $\text{NH}_3$ , betrug, ein andermal durch Zugabe von 100 ml einer Natriumcarbonatlösung, deren Konzentration 25 Gewichtsprozent, berechnet als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , betrug, bis zu einem pH-Wert von 7 erfolgte. Auch hier wurden ausgezeichnete Filtrations- und Waschzeiten erzielt.

Die Ergebnisse des Beispiels 4 sind in Tabelle 3 niedergelegt.

Tabelle 1

Beispiel	Temperatur der Flockung °C	Zugegebene Natriumhydro- xidlösung ml	eingestellter pH-Wert	Filtrations- zeit sec	Waschzeit, min 250 ml	350 ml	Waschlösung Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l
1	80	47,5	4,1	7	13*)	20*)	2,5
	80	50,0	5,2	5	8*)	14*)	2,5
	80	52,0	7,0	3	2,5**)	4*)	2,5
	80	54,5	8,5	2	2**)	4*)	2,5
2	23	48,5	5,0	250	60**)	94**)	2,5***)
	23	51,0	6,0	250	49**)	73*)	2,5***)
	23	52,0	7,0	200	71*)	101*)	2,5***)
	23	54,0	9,0	120	51**)	76*)	2,5***)

\*) Cl<sup>-</sup>-frei (≤ 0,1 g/l)

\*\*) nicht Cl<sup>-</sup>-frei (> 0,1 g/l)

\*\*\*) Rißbildung des Filterkuchens mit fortschreitender Waschung

Tabelle 2

Beispiel	Temperatur der Flockung °C	Zugegebene Natriumhydro- xidlösung ml	eingestellter pH-Wert	Filtrations- zeit sec	Waschzeit, min 250 ml	350 ml	Waschlösung Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l
3	80	48,5	5,0	5	5,5*)	8*)	5
	80	51,0	6,0	4	3,5*)	6*)	5
	80	52,0	7,0	4	2**)	3*)	5
	80	53,0	8,0	3	2**)	3*)	5

\*) Cl<sup>-</sup>-frei (≤ 0,1 g/l)

\*\*) nicht Cl<sup>-</sup>-frei (> 0,1 g/l)

Tabelle 3

Beispiel	Temperatur der Flockung °C	Zugegebene alkalisch reagierende Lösung	eingestellter pH-Wert	Filtrations- zeit sec	Waschzeit, min 250 ml	350 ml	Waschlösung Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l
4	80	55,0 ml NH <sub>3</sub> -Lsg.	7,0	4	3,5*)	5,5*)	2,5
	80	100 ml Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,0	4	3*)	5*)	2,5

\*) Cl<sup>-</sup>-frei (≤ 0,1 g/l)

## Beispiel 5

Es wurde ein Titandioxidsol wie in Beispiel 1, jedoch mit einem TiO<sub>2</sub>-Gehalt von 160 g/l, hergestellt.

Dieses Titandioxidsol wurde wie in Beispiel 1 durch Zugabe von einer 30gewichtsprozentigen NaOH-Lösung auf verschiedene pH-Werte eingestellt und geflockt. In den geflockten Gemischen wurde die Viskosität als relative Viskosität, d. h. als Verhältnis der Viskosität des Gemisches bei dem jeweils eingestellten pH-Wert zur Viskosität des Ausgangs-Titandioxidsols, das einen pH-Wert von etwa 0 aufwies, bestimmt. Außerdem wurden die Filtrations- und Waschzeiten wie in Beispiel 1 ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

## Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde von dem in Beispiel 5 verwendeten Titandioxidsol ausgegangen und wie in Beispiel 5 weiterverfah- ren mit dem Unterschied, daß die Natriumhydroxidlösung wie in Beispiel 2 langsam bei Raumtemperatur (ca. 1 ml/min) unter Rühren mit einem Propellerrührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 Umdrehungen pro



Minute zugegeben wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 zeigt, daß zwar bis zu einem pH-Wert von 4 kein Unterschied im Viskositätsverhalten bei beiden Beispielen zu erkennen ist, daß aber danach bei weiter steigendem pH-Wert ein stark unterschiedliches Verhalten auftrat. Während beim Verfahren des Vergleichsversuches die relative Viskosität stark anstieg und bis zu einem pH-Wert von 11,0 auf hohem Niveau blieb, fiel die relative Viskosität beim erfindungsgemäßen Verfahren mit Erreichen des geflockten Zustandes stark ab und blieb bis zum pH-Wert von 11 auf dem erreichten niedrigen Niveau. Entsprechend waren beim erfindungsgemäßen Verfahren die Filtrations- und Waschzeiten gegenüber dem Verfahren des Vergleichsversuches stark herabgesetzt und die Waschwirkung verbessert.

Störungen am Filterkuchen wie beim Verfahren des Vergleichsversuches traten beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

Tabelle 4

Beisp.	eingestellter pH-Wert	relative Viskosität	Filtrationszeit/sec	Waschzeit (min)	
				250 ml	350 ml
5	3,0	1,1	720	Redispergierung nach 50 ml	
	4,0	1,4	410	Redispergierung nach 60 ml	
20	5,0	0,2	220	62*)	95*)
	6,0	—	30	35*)	49*)
	7,0	0,1	30	16*)	21*)
	8,0	—	40	19*)	30*)
	9,0	0,1	25	16*)	23*)
25	11,0	0,1	40	41*)	68*)
6	3,0	1,1	960	Redispergierung nach 20 ml****)	
	4,0	1,4	810	Redispergierung nach 80 ml****)	
30	5,0	2,8	440	92**)	133***)****)
	7,0	3,9	370	59*)	78***)
	9,0	3,7	300	61**)	Redispergierung****)
	11,0	2,9	275	65*)	86****)

\*)  $\text{Cl}^-$ -frei ( $\leq 0,1 \text{ g/l Cl}^-$ )

\*\*) nicht  $\text{Cl}^-$ -frei ( $> 0,1 \text{ g/l Cl}^-$ )

\*\*\*\*) Reißbildung des Filterkuchens mit fortschreitender Waschung

## Beispiel 7

Es wurden Titandioxidsole mit verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Gehalten wie in Beispiel 1 hergestellt. Diese Titandioxidsole wurden wie in Beispiel 1 durch Einstellen auf einen pH-Wert von 7,0 mit einer 30gewichtsprozentigen Natriumhydroxidlösung bei  $80^\circ\text{C}$  geflockt, und anschließend wurde das feinteilige Titandioxid wie in Beispiel 1 filtriert und mit 250 ml einer Natriumsulfatlösung mit einer Konzentration von  $2,5 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$  gewaschen. Die dabei wie in Beispiel 1 ermittelten Filtrier- und Waschzeiten sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

$\text{TiO}_2$ -Konzentration g/l	Filtrierzeit sec	Waschzeit min
100	120—360	46—60
120	60—120	30—32
140	30—60	15—25
160	15—30	10—17
200	5	3—5
220	3	2—3

Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, daß die Filtrier- und Waschzeiten der erfindungsgemäß hergestellten Produkte zwar schon bei einem Gehalt von  $100 \text{ g/l}$  im Ausgangs-Titandioxidsol sehr gering sind, mit zunehmendem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt im Ausgangs-Titandioxidsol aber noch beträchtlich abnehmen.

Die Verwendung hoher Titandioxidkonzentrationen im Ausgangs-Titandioxidsol hat den Vorteil, daß kleinere Apparate verwendet werden können und eine geringere Menge an Abwasser anfällt.

## Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren mit dem Unterschied, daß nach der Zugabe der Natriumhydroxidlösung

und der dadurch bewirkten Flockung des Titandioxidsols das Gemisch vor der Filtration mit Wasser bis auf einen einheitlichen Gehalt von 100 g/l  $\text{TiO}_2$  verdünnt wurde. Die ermittelten Filtrier- und Waschzeiten sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

$\text{TiO}_2$ -Konzentration nach der Flockung g/l	$\text{TiO}_2$ -Konzentration vor der Filtration g/l	Filtrierzeit sec	Waschzeit min
100	100	250	59
120	100	147	37
140	100	105	21
160	100	82	16
200	100	22	5
220	100	17	4

Die Ergebnisse in Tabelle 6 zeigen, daß die verbesserten Werte für die Filtrierzeit nicht so sehr auf die Menge der beim Filtrieren durch das Filter laufenden Flüssigkeit, sondern auf den  $\text{TiO}_2$ -Gehalt der Suspension während der Flockung zurückzuführen sind und daß dieser  $\text{TiO}_2$ -Gehalt ebenso das Waschverhalten günstig beeinflußt.

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß von produktionsgemäß üblichen Titandioxidsolen ausgegangen werden kann, die für die Flockung und die folgenden Schritte nicht verdünnt zu werden brauchen. Das Verfahren ist sehr flexibel und kann weitgehend den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid. Ein mindestens 100 g/l  $\text{TiO}_2$  enthaltendes Titandioxidsol wird bei 40°C bis zum Siedepunkt mit einer wässrigen alkalischen Lösung bis zu einem pH-Wert zwischen 4,0 und 11,0 unter Rühren ohne Erzeugung großer Scherkräfte, wobei im wesentlichen nur eine tangential bis radiale Flüssigkeitsströmung auftritt, versetzt und das feinteilige Titandioxid dabei geflockt, danach abfiltriert und mit einer wässrigen Elektrolytlösung gewaschen. Das geflockte Gemisch weist eine niedrige Viskosität auf, was zu geringen Filtrier- und Waschzeiten und verbesserter Chloridentfernung führt. Das Titandioxidsol kann durch Umsetzen von Titandioxidhydrat mit Alkali, Zersetzen des gebildeten Titanats und Peptisieren des sulfatfrei gewaschenen Gemisches mit Salzsäure oder durch Erhitzen und/oder teilweises Neutralisieren einer wässrigen  $\text{TiCl}_4$ -Lösung hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft auch das dabei erhältliche von Chloridionen befreite feinteilige Titandioxid und seine Verwendung als Rutilisierungskeim bei der Herstellung von Rutil aus Titanylsulfatlösungen, als UV-Absorber und zur Erzeugung spezieller optischer Effekte in Lacken.

#### Patentsprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus einem feinteiligen Titandioxid, das unter Einsatz von Salzsäure, Titantetrachlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser hergestellt wurde und Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß**

a) von einem Titandioxidsol ausgegangen wird, das einen Titandioxidgehalt von mindestens 100 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , aufweist,

b) dieses Titandioxidsol mit einer wässrigen Lösung eines alkalisch reagierenden Mittels unter solchen Bedingungen versetzt und das feinteilige Titandioxid dabei geflockt wird, daß

ba) die Lösung des alkalisch reagierenden Mittels dieses Mittel in einer Konzentration von 10 Gewichtsprozent bis zum Sättigungspunkt enthält,

bb) das alkalisch reagierende Mittel in einer solchen Menge zum Titandioxidsol zugegeben wird, daß im Gemisch ein pH-Wert zwischen 4,0 und 11,0 eingestellt wird und

bc) das Titandioxidsol während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels auf einer Temperatur zwischen 40°C und dem Siedepunkt gehalten und in einem Behälter ohne Erzeugung großer Scherkräfte so gerührt wird, daß im Behälter im wesentlichen nur eine tangential bis radiale Flüssigkeitsströmung auftritt,

c) das geflockte feinteilige Titandioxid bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C durch Filtration abgetrennt und

d) das abgetrennte feinteilige Titandioxid bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C mit einer wässrigen Lösung eines Elektrolyten gewaschen wird, dessen Konzentration in der Waschlösung zwischen 0,1 Gewichtsprozent und dem Sättigungspunkt liegt, wobei korrodierend wirkende Substanzen, insbesondere Chloridionen, als Elektrolyt ausgeschlossen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von einem Titandioxidsol ausgegangen wird, das einen Titandioxidgehalt zwischen 100 und 200 g/l, bevorzugt zwischen 150 und 170 g/l, berechnet als  $\text{TiO}_2$ , aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalisch reagierendes Mittel für die Flockung Hydroxide und/oder Carbonate des Natriums und/oder des Kaliums und/oder Ammoniak und/oder Ammoniumhydroxid und/oder Carbonate des Ammoniums eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe der Lösung des alkalisch reagierenden Mittels zum Titandioxidsol bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des alkalisch reagierenden Mittels in einer solchen Menge zum Titandioxidsol zugegeben wird, daß im Gemisch ein pH-Wert zwischen 7 und 9 eingestellt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung des geflockten feinteiligen Titandioxids durch Filtration bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschung des abgetrennten feinteiligen Titandioxids bei einer Temperatur zwischen 60 und 90°C vorgenommen wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidsol während der Zugabe des alkalisch reagierenden Mittels mit einem Gitterrührer oder einem Blattrührer gerührt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte feinteilige Titandioxid mit einer wässrigen Lösung eines Elektrolyten gewaschen wird, der aus einem oder mehreren Salzen anorganischer und/oder organischer Säuren oder einem Puffergemisch besteht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeiten chloridfreie im wesentlichen neutral reagierende Flüssigkeiten eingesetzt werden, die aus dem Titandioxid-Herstellungsprozeß stammen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeiten Filtrate aus der bei der Titandioxidpigment-Herstellung erfolgenden Nachbehandlung des Titandioxids oder neutralisierte Filtrate eingesetzt werden, die beim sulfatfrei Waschen eines für die Herstellung von Titandioxidsol bestimmten Alkalititanats anfallen.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Filtration abgetrennte feinteilige Titandioxid so lange gewaschen wird, bis der Chloridionengehalt im Waschfiltrat auf maximal 0,1 g/l abgesunken ist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das, das geflockte feinteilige Titandioxid enthaltende, Gemisch vor der Filtration verdünnt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Filtration zu dem, das geflockte feinteilige Titandioxid enthaltenden, Gemisch ein organisches Flockungsmittel zugesetzt wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidsol dadurch hergestellt wird, daß ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung hergestelltes Titandioxidhydrat in wässriger Suspension mit einer Alkalihydroxidlösung unter Bildung von Alkalititanat umgesetzt, das bei der Umsetzung erhaltene Gemisch sulfatfrei gewaschen, das gebildete Alkalititanat mit Salzsäure unter Bildung von Titandioxidhydrat zersetzt und das gebildete Titandioxidhydrat unter Zusatz einer weiteren Salzsäuremenge peptisiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung hergestelltes Titandioxidhydrat mit Anatasstruktur mit Wasser zu einer Suspension mit einer Konzentration von 20 bis 26 Gewichtsprozent  $\text{TiO}_2$  aufgeschlämmt wird,

b) die erhaltene Titandioxidhydratsuspension auf 60 bis 70°C erhitzt wird,

c) die erhitzte Titandioxidhydratsuspension zu einer solchen Menge einer auf 90 bis 100°C erhitzten wässrigen Natriumhydroxidlösung unter Rühren zugegeben wird, daß nach ihrer Zugabe das Gewichtsverhältnis von NaOH zu  $\text{TiO}_2$  im Gemisch 1,25 bis 1,65 beträgt,

d) das Gemisch zum Sieden erhitzt und 120 bis 140 Minuten beim Siedepunkt gehalten wird,

e) das Gemisch danach auf etwa 50 bis 60°C abgekühlt und filtriert wird,

f) der erhaltene Filterkuchen so lange gewaschen wird, bis der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt im Waschfiltrat weniger als 0,05 g/l beträgt,

g) der gewaschene Filterkuchen bis zu einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 25 Gewichtsprozent mit Wasser angeteigt wird und das erhaltene Gemisch mit einer 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltenden Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 2,8 bis 3,1 versetzt wird,

h) das Gemisch auf 55 bis 65°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 bis 45 Minuten belassen wird, wobei der pH-Bereich von 2,8 bis 3,1 eingehalten wird,

i) das Gemisch mit so viel 20 bis 25 Gewichtsprozent HCl enthaltender Salzsäure bei 55 bis 65°C peptisiert wird, daß ein Gewichtsverhältnis von in dieser Stufe zugesetzter Salzsäure berechnet als HCl zu  $\text{TiO}_2$  von 0,15 : 1 bis 0,25 : 1 eingestellt ist, und

k) die erhaltene Suspension im Verlauf von 30 bis 40 Minuten zum Sieden erhitzt und 60 bis 90 Minuten beim Siedepunkt gehalten wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxidsol durch Hydrolyse einer wässrigen Lösung von Titantrichlorid und/oder einer wässrigen Lösung von einer oder mehreren Verbindungen, die durch Umsetzung von Titantrichlorid mit Wasser gebildet werden, hergestellt wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß von einem Titandioxidsol ausgegangen wird, bei dessen Herstellung feinteiliges Zinndioxid, dessen Teilchengröße 1 bis 10 nm, vorzugsweise 1 bis 4 nm, beträgt, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des im Titandioxidsol enthaltenen Titandioxids, eingesetzt wird.

19. Von Chloridionen befreites feinteiliges Titandioxid, das unter Einsatz von Salzsäure, Titantrichlorid und/oder dessen Umsetzungsprodukten mit Wasser hergestellt wurde und Keimteilchen aus Titandioxid mit Rutilstruktur enthält, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18.
20. Feinteiliges Titandioxid gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Chloridionengehalt von nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$ , bezogen auf  $\text{TiO}_2$ , enthält. 5
21. Feinteiliges Titandioxid gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Chloridionengehalt von nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent  $\text{Cl}^-$  bezogen auf  $\text{TiO}_2$ , enthält.
22. Verwendung des feinteiligen Titandioxids gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 als Rutilisierungskeim für die Herstellung von Rutil-Titandioxid aus Titandioxidhydrat, das durch Hydrolyse einer Titanylsulfatlösung gewonnen wurde. 10
23. Verwendung des feinteiligen Titandioxids gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 als UV-Absorber in Kunststoffen oder Anstrichstoffen.
24. Verwendung des feinteiligen Titandioxids gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln oder anderen kosmetischen Artikeln. 15
25. Verwendung des feinteiligen Titandioxids gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 als Mittel zur Erzeugung spezieller optischer Effekte in Lacken.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -